

02/02/01
09/773752
JC918 U.S. PRO

003724166

WPI Acc No: 1983-720360/198330

Curable resin compsn. - comprising unsatd. polyester derived from specified carboxylic acid compsn., and ethylenically unsatd. monomer

Patent Assignee: MITSUBISHI ACETATE CO LTD (MIST); TEIJIN LTD (TEIJ)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 58103519	A	19830620			198330	B
JP 90031090	B	19900711	JP 81200828	A	19811215	199031

Priority Applications (No Type Date): JP 81200828 A 19811215

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 58103519	A		10		

Abstract (Basic): JP 58103519 A

Compsn. comprises 40-80 wt. % unsatd. polyester obtd. from a compsn. which contains cyclic polycarboxylic acid with at least 3 carboxyl gps. or its reactive deriv. gps., dicarboxylic acid with ethylenic unsatd. gp., at least 1 bulky alicyclic dicarboxylic acid with at least 2 carboxyl gps. or its reactive deriv. gps. and at least 1 kind of up to 50C bulky glycol with branched aliphatic chain and/or alicyclic chain and 20-60 wt. % of ethylenic unsatd. gp. contg. monomer with compatibility to the unsatd. polyester and polymerisation initiator.

As curing time is reduced and warp, yellowing of cured product are prevented and volumetric contraction in curing reduces, it is used for protective film material for electric insulating material, paint, adhesive, laminate material, fibre processing, protective reinforcement of plastics and glass, protection of metal surface, etc.

Derwent Class: A23; G02; P84

International Patent Class (Additional): C08F-299/04; C08G-063/54;
C08L-067/06; C09D-167/00; C09J-004/00; G03F-007/00

⑯ 日本国特許庁 (JP)
 ⑰ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開

昭58-103519

⑯ 公開 昭和58年(1983)6月20日

⑯ Int. Cl. ³	識別記号	厅内整理番号
C 08 F 299/04		8118-4 J
C 08 L 67/06		6505-4 J
// C 08 G 63/54		7919-4 J
C 09 D 3/68		6516-4 J
C 09 J 3/16		7102-4 J
G 03 C 1/68		8205-2 H
G 03 F 7/10		7267-2 H

発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 10. 頁)

⑯ 硬化性樹脂組成物

⑯ 特 願 昭56-200828
 ⑯ 出 願 昭56(1981)12月15日
 ⑯ 発明者 橋本瑛一
 岩国市桂町1-6-5
 ⑯ 発明者 山浦道雄

八王子市中山3-71-16

⑯ 発明者 板倉義雄
 東京都西多摩郡羽村町緑ヶ丘5
 -11-20
 ⑯ 出願人 帝人株式会社
 大阪市東区南本町1丁目11番地
 ⑯ 代理人 弁理士 前田純博

明細書

1. 発明の名称

硬化性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. 下記(1)と(4)とからなる組成物と(1)とからなる
 硬化性樹脂組成物。
 (1) 下記(1)～(4)の組成のポリカルボン酸とタ
 リコールとから得られる不飽和ポリエスチ
 ル40～80重量%
 (1) 少くとも2個のカルボキシル基または
 その反応性誘導体基を有する環状ポリカ
 ルボン酸、
 (2) エチレン性不飽和基含有ジカルボン酸、
 (3) 少くとも2個のカルボキシル基または
 その反応性誘導体基を有する高い耐熱
 度ジカルボン酸の少くとも1種、
 (4) 硫素原子数5以下の中核状の脂肪族
 錠及び/または脂環族を有する高い
 耐熱度ジカルボン酸の少くとも1種；

(2) 該不飽和ポリエスチルと相溶性を有する
 エチレン性不飽和基含有单量体20～60

重量%；

(3) 異合開始剤
 2. 前記(1)の(3)が、シクロヘキサン環、シクロ
 ヘキセン環、またはヒツクロ環を有すること
 を特徴とする第1項記載の硬化性樹脂組成物。
 3. 前記(1)の(4)が、少くとも1個のシクロヘキ
 サン環を有し、炭素原子数10以上である第
 1項又は第2項記載の硬化性樹脂組成物。
 4. 前記(1)の(1)がトリメリット酸または無水ト
 リメリット酸である第1項～第3項記載のい
 ずれかの硬化性樹脂組成物。
 5. 前記(1)の(2)がフィール酸である第1項
 ～第4項記載のいずれかの硬化性樹脂組成物。
 6. 前記(1)が少くとも1つの芳香族環またはシ
 クロヘキサン環を含むことを特徴とする第1
 項～第6項記載のいずれかの硬化性樹脂組成
 物。
 7. 光硬化性であることを特徴とする第1項～

第 1 項記載のいずれかの硬化性樹脂成物。

2. 発明の詳細を説明

本発明は、硬化性樹脂成物に関するもので、更に詳しくは不飽和ポリエスチルを主成分とし、かつ硬化時の体積収縮を低減された有用な硬化性樹脂成物に関するものである。

従来、光や熱によつて硬化して皮膜その他の樹脂成形品をつくり得る樹脂成物には各種のタイプがあり、熱硬化型樹脂及び光硬化型樹脂が広く使用されている。なかでも近年光硬化型の感光性樹脂の普及は目ざましく、特に液状感光性樹脂は、高分子設計により多様な用途への適応性に富み、作業環境の改善にも寄与し、硬化速度が速いこと等の経済性の点から幅広い用途に利用されている。しかし、現実には、それら硬化物が成形性、密着性、耐薬品性、物理的特性等諸特性の全てを満足するものではなかつた。特に、硬化時ににおける体積収縮により密着性不良(剥離)、反り、流れによる成形歪等が発生し、得られる硬化物の性能を低下させることが

多いことも周知の事実である。

普通、熱硬化型にしても光硬化型にしても、不飽和ポリエスチル系の樹脂は硬化時に 1~1.2 倍の体積収縮を起こすことが知られており大きな欠点の一つとされている。これは高分子鎖の架橋反応による自由体積の減少に起因すると考えられており、これまでこの欠点を解決するため多くの試みがなされているが、いずれも満足するものは見当らない。

例えば、長鎖の飽和ポリマーを高分子結合剤として配合する試み(特公昭52-7468号公報など)があるが、実際には硬化時の体積収縮の低減にはかなりの量の高分子化合物を配合させる必要があり、架橋单量体との相容性及び液状樹脂の粘度など問題となる点が多く実用的ではない。

また、特開昭51-58102号公報には、印刷版用液状感光硬化樹脂成物として、多価アルコールによる分枝状不飽和ポリエスチルを 1.0~1.2 倍用いる試みが提案されている。

しかしながら、一般に液状感光性樹脂の操作性を考えた場合、不飽和ポリエスチルが樹脂全量の 7.0~9.2 倍を占めると感光性樹脂そのものの操作性が乏しくなり、塗布等の操作時に塗膜等の特殊な工夫が必要である。更にまた分枝構造を得るために多価アルコールのうち 2 倍以上のアルコールを 1.0~7.0 モル当量使用しているが、これは不飽和ポリエスチル合成分成中にダル化を併発し易く、低圧下で非常に長時間反応させるかあるいは多段反応または触媒などの工夫が必要となり実際の製造上実用性に乏しい。

本発明者らは、一般によく用いられる不飽和ポリエスチル合量(4.0~8.0 重量%)の液状樹脂成物において、硬化時の体積収縮を低減する樹脂から鉛筆検討を経た結果本発明に到達した。

すなわち、本発明は下記 (1) と (2) とからなる組成物と (3) とからなる硬化性樹脂成物である。

(1) 下記 (1)~(4) の組成のポリカルボン酸とグリコールとから得られる不飽和ポリエスチル

6.0~8.0 重量%

- (1) 少くとも 3 個のカルボキシル基またはその反応性誘導体基を有する液状ポリカルボン酸。
- (2) エチレン性不飽和基含有ジカルボン酸。
- (3) 少くとも 2 個のカルボキシル基またはその反応性誘導体基を有する高濃度ジカルボン酸の少くとも 1 倍。
- (4) 調査原子数 5.0 以下の分枝状の脂肪族酸及び/または脂環族酸を有する高濃度グリコールの少くとも 1 倍;
- (5) 調不飽和ポリエスチルと相容性を有するエチレン性不飽和基含有单量体 2.0~6.0 重量%;
- (6) 聚合開始剤

本発明の特徴を挙げれば以下の通りである。

- (1) 上記 (1)~(3) の液状ポリカルボン酸は、不飽和ポリエスチル合成分成時の酸価の削減を容易にし、かつ得られた不飽和ポリエスチル樹脂の希アルカリ水溶液への溶解性並びに親和性を

維持する度において効果大である。

四) (A)-(2)のエチレン性不飽和基含有カルボン酸は該不飽和ポリエスチルの不飽和基導入の役割を果している。

△ (A)-(3)の嵩高い脂環族ジカルボン酸は、本発明の目的である硬化時の体積収縮低減に極めて大きな効果を発揮する成分で、シクロヘキサン酸、シクロヘキセン酸、またはビシクロヘキサン酸を有する脂環族ジカルボン酸が望ましい。

五) (A)-(4)の炭素原子数5.0以下の嵩高いグリコールは、本発明の目的である硬化収縮低減の目的に大きな効果を発揮する成分で、脂肪族族グリコールでは分岐状であり、脂環族族グリコールでは少くとも1つのシクロヘキサン酸を含む炭素原子数1.0以上で、分岐状脂肪族との組合せ構造であればより望ましい。上記の酸及びグリコールのうち、とくにグリコール成分については、单独で用いるよりも少くつかを組合せて併用するととにより本発明の目的である硬化収縮低減の効果がより顯著となる。

ち、「少くとも2個のカルボキシル基またはその反応性誘導体基を有する網状ポリカルボン酸」の具体的な例として次のものを挙げるととが出来る：

トリメチン酸、トリメリント酸、ヘミメリクト酸、ピロメリクト酸、2,2,2-トリカルボン酸、2,2,2-トリメチル-2,2,2-ペンゼントリカルボン酸、ベンゾフエノンアトラカルボン酸、エチレンビストリメリクト酸、ナフタレントリカルボン酸、ナフタレンテトラカルボン酸、アンスラセントリカルボン酸、アンスラセンテトラカルボン酸、トリフェニルメタントリカルボン酸及びこれらからの酸無水物。

「エチレン性不飽和基含有ジカルボン酸」の具体的な例としては、マレイン酸、フマル酸、シトロコン酸、メタコン酸、イタコン酸及びこれらの反応性誘導体をあげることが出来る。

「少くとも2個のカルボキシル基またはその反応性誘導体基を有する嵩高い脂環族ジカルボン酸」の具体的な例としては次のものをあげるこ

り、かつ耐候性、耐薬品性、可燃性等の諸特性向上も図ることが出来る。

六) 四)のエチレン性不飽和基含有单量体は、一般に云う「架橋モノマー」であり、(A)の不飽和ポリエスチルとの架橋反応により三次元構造となり硬化物を与える。不飽和ポリエスチルとの相溶性がよい点が必須条件で、相溶性が不足している場合、架橋硬化硬化物の相分離、クラック等が発生し、使用に耐えない。

七) (C)の重合開始剤としては、熱重合開始剤及び光重合開始剤(所謂増感剤)も含まれる。本発明の硬化性樹脂組成物は、熱硬化も光硬化も可能でもつていずれの硬化手段を探つても前述した通りの低収縮性の優れた硬化物が得られるものである。

とくに、光硬化の場合にはその利点が大きいにかかせ、例えば硬化時間の短縮、作業性の改善、成形時の熱的変(成り)あるいは着色(黄変)の防止を図ることが出来る。

本発明に用いる不飽和ポリエスチル成分のう

とが出来る：

ヘキサヒドロフタル酸、アトラヒドロフタル酸、ビシクロ[2.2.1]-5-ヘプテノ-2-オキカルボン酸、ビシクロ[2.2.2]-5-オクテノ-2-オキカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキセンジカルボン酸、これらの中のメチル、エチル等低級アルキル基置換体、2-メチル-ヘキセン-1-エタノラートリカルボン酸、及びこれら多価カルボン酸の無水物。

「炭素原子数5.0以下の分岐状の脂肪族族、または脂環族族を有する嵩高いグリコール」のうち、「脂肪族族を有する嵩高いグリコール」としては、低級アルキル基置換を有する分岐状グリコールが該当し、この具体的な例として次の市販品をあげることが出来る：

キオベンタルグリコール、2-メチル-2-エトロブロビル-1,3-ブロベンジオール、1,1,3-トリメチル-1,3-ブロベンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ベンタジオール、2-メチル-1,5-ベンタジオール、1,1,4,4-

テトラメチルブタンジオール、グリセリンモノアリルエーテル等。

また、「脂族族類を有する嵩高いグリコール」としては、少くとも1つのシクロヘキサン環を有するか、1つのシクロヘキサン環を有し、かつ分枝状の脂族族類と組合さつた構造を有するグリコールであり、その具体的な例として次のものをあげることが出来る：

水素化ビスフェノール-A、1,4-シクロヘキサンジメタノール、水素化ビスフェノール-Aのエチレンオキシド付加体(2~10モル)、水素化ビスフェノール-Aのプロピレンオキシド付加体(2~10モル)。

本発明における「不飽和ポリエスアルと相溶性を有するエチレン性不飽和基含有単量体」は、不飽和ポリエスアルに対して希釈剤的作用を示しかつ少くともこの不飽和ポリエスアルに付加重合可能なエチレン性不飽和基を1個以上有するものであつて、これにはメタクリル酸、メタクリル酸クロリド及びメタクリル酸エスアル類、

アクリル酸、アクリルエスアル類、ビニルエスアル類、メタクリルアミド類、ビニルエーテル類、ステレン及びその誘導体、アリル化合物、ヨービニル化合物などがある。

メタクリル酸エスアル類の具体例としては、次のものをあげることが出来る：

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ヨーブロビルメタクリレート、イソブロビルメタクリレート、ヨーブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、セーブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、メトキシエチルメタクリレート、エトキシエチルメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒ

ドロキシブチルメタクリレート、ヒドロキシベンチルメタクリレート、ヒドロキシクロロプロピルメタクリレート、ポリブロピレングリコールメタクリレート、ヨ、ヨーグメチルアミノメタクリレート、ヨ、ヨーグエチルアミノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、アトランヒドロフルフラルメタクリレート、クロロエチルメタクリレート、ジブロムプロピルメタクリレート、トリブロムフェニルメタクリレート、トリアルメタクリレート、オレイルメタクリレート、エボキシステアリルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ジエチレングリコールモノメタクリレート、ベンタエリスリトールモノメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリブロピレングリコールジメタクリレート、ジグリセリンクメタ

クリレート、2,2-ビス-(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス-(4-メタクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレートなど。

アクリル酸エスアル類の具体例としては次のものがあげられる：

メチルアクリレート、エチルアクリレート、ヨーブロビルアクリレート、イソブロビルアクリレート、ヨーブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、セーブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ヒドロキシラウリルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、カルピトールアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシクロロプロピル

ビニルエーテル基としてのヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、ビニルトリールエーテル基としてのビニルフェニルエーテル、多価アルコールのボリビニルエーテルなどがあげられる。

ステレン誘導体としては例えばオルト及び/またはペラ位にアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン、カルボキシル基、アリル基などの置換基を有するステレン、ジビニルベンゼン等があることが出来る。

アリル化合物としては、ジカルボン酸のジアリルエスチルが生れるもので、具体的な例としては、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルナレフタレート、ジアリルヘキサヒドロイソフタレート、ジアリルヘキサヒドロナレフタレートなどを、トリカルボン酸のトリアリルエスチルとしては、トリトリフタレートが出来る。

ト、ベンタエリスリトールトリアクリレート、トリアクリルカルボマール、アトラメチローネル、エンサトラアクリレートなど。
ビニルエスチル類としては、ビニルブナレート、ビニルトリメチルセテート、ビニルカブロエート、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル、コヘク酸ジビニル、フタル酸ジビニルなどがあげられる。
メタクリルアミド類としては例えは、メタクリルアミド、ヨーメチルメタクリルアミド、メーエチルメタクリルアミド、メーアリールメタクリルアミド、ヨーヒドロキシエチル-ヘキサメタクリルアミドなどが、アクリルアミド類としてはたとえはアクリルアミド、メーセオクチルアクリルアミド、ヨーメチロールアクリルアミド、ヨーブトキシメチルアクリルアミド、ヨーエイソブトキシメチルアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミドなどが挙げられる。
ビニルエーテル類としてはたとえはアルキル

リドン、ヨーピニルイミダゾール、ヨーピニルオキサゾリドン、ヨーピニルカルバゾールなど
の組合せが出来る。

本説明における不飽和基含有単體の使用量は、不飽和ポリエスチル樹脂 100 重量部に対して通常 20 ~ 60 重量部、好ましくは 30 ~ 50 重量部とするのがよい。使用量が多過ぎると硬化物の耐溶剤性、耐薬品(酸、アルカリ)性、可燃性、耐熱性等の諸特性に低下がみられる。また、少な過ぎると粘度調節が困難で、布等の操作性が劣る。

不透明の樹脂組成物に含まれることが出来
る。一方の熱硬化性の樹脂組成物

る「複合開栓剤」には一般に
・皮脂に用いられる開始剤及び光硬化型の樹脂を
・成形に用いられる開始剤等が広く含まれる。
熱硬化用開始剤としては、例えばハイドロペ
ーチオキシド類、ケトンバーオキシド類、ジアル
キルバーオキシド類、ジアルキルバーオキシド類、
バーオキシエヌアル類の二つの有機過酸化物や
アゾ化合物があげられる。

有機過酸化物の具体的な例としては、ベンゾイルペーパーオキシド、ジーセーブチルペーパーオキシド、メチルエナルケトンペーパーオキシド、クメンハイドロペーパーオキシドなどを、アゾ化合物の具体的な例としてアブビスイソブチロニトリルなどをあげることが出来る。

また、光硬化用開始剤としては、上記の有機過酸化物やアゾ化合物を使用出来るとともに所調増感剤としてのカルボニル化合物、有機銅化合物、ハロゲン化合物、光感元性染料などが用いられる。

カルボニル化合物の具体的な例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾフェノン、アントラキノン、ベンジルジメチルケタールなどを、有機銅化合物としてはイソブチルスルフィド、ベンジルスルフィドなどを、ハロゲン化合物としては四塩化炭素などを、光感元性染料としてはエロシン、エリスロシン、

メチレンブルーなどを、各々あげることが出来る。

本発明の樹脂組成物は最もしくは光によつて硬化できるものであるが、場合によつて電子線、放射線のような電離性放射線を照射して硬化させることも可能であり、この場合は前述した重合開始剤を組成物内に含ませなくてよい。

重合開始剤の使用量は、本発明の不飽和ポリエスチル樹脂の質量に対し通常0.5～1.5重量部、好みしくは0.1～6重量部とするのがよい。

また、このような重合開始剤とともに必要に応じて重合促進剤を組成物中に含ませることが出来る。これには従来公知のアミン類、アミノケトン類、アミノ安息香酸エスチル類、フォスファイン類及び2-メルカプトベンズイミダゾールの如きオルガノコール類が含まれる。

本発明の樹脂組成物に配合出来る重合禁止剤としては、ハイドロキノン、ローメトキシフェ

ノール、セーブチルカテコール、ビロガロール、フェノチアジン、ナフチルアミン、クフェニルアミン、ヨーニトロソクフェニルアミン、ロートルイジンなどがあげられる。この使用量は、本発明の不飽和ポリエスチル樹脂の質量に対し通常0.05～2重量部とすればよい。

本発明の硬化樹脂組成物には上述した各成分以外に必要に応じて従来公知の充填剤、チクソトロビック剤、可塑剤、脱泡剤及び着色剤などの添加剤を配合することが出来る。充填剤は不飽和ポリエスチル樹脂の質量に対し通常0.5～1.5重量部、その他の添加剤は樹脂に対し通常0.05～1.0重量部の範囲で用いることが出来る。

本発明の硬化樹脂組成物を硬化させるに当り、この組成物が良好な成膜性を有しているため各種の被塗布面に塗布したり、また適当な圧延処理などを施した後、加熱もしくは活性光線を照射するか、場合によつては電離性放射線を照射すればよい。最も優ましいのは、紫外線などの活性

光線による光硬化であり、これによれば硬化時間は短縮でき、かつ硬化物の成りや黄変防止効果が著しいなどの多くの利点がある。

本発明の硬化樹脂組成物は、上述の如く硬化時の体積収縮が低減し良好な硬化物特性が得られることにより、電気絕縁材料の保護皮膜材、塗料、接着剤、フォトレジスト材料、感光性樹脂版、ディスプレイ、接着材など広範囲な用途に利用できるだけでなく、その他各種の硬化成形例えば鍛造加工、プラスチックやガラスの補強保護、金属表面の保護などにも利用することが出来る。

以下に本発明を実施例により詳細かつ具体的に説明する。なお、実施例中の「部」は「重量部」を意味し、「硬剤」は、「試料1グラムを中和するのに費した水酸化カリウムのミリグラム数」である。

また、体積収縮率は次式により算出した。

$$\text{体積収縮率} = \frac{A - B}{A} \times 100 \quad (6)$$

但し、Aは、硬化物の密度
Bは、樹脂液の密度

実施例 1

フマール酸 31.9 部、無水トリメリット酸 19.2 部、4-メチルアトクヒドロ無水フタル酸 21.0 部、ジエチレングリコール 15.0 部、ネオペンチルグリコール 2.0 部及び水素化ビスフェノール-A のプロピレンオキシド付加体 (4 モル) 4.0 部を加熱回転炉下 100 ~ 130 °C で 90 時間、次いで 180 ~ 210 °C で 60 時間反応させて収率 127 の不飽和ポリエスチルを合成した。

この不飽和ポリエスチル 65 部、メタアクリルアミド 6 部、ジアリルイソフタレート 2.0 部、ベンゾインエチルエーテル 1.0 部、2-メルカブトベンズイミダゾール 0.045 部及びヨーニトロソジフェニルアミン 0.016 部を混合して光硬化性樹脂組成物を得た (樹脂 A とする)。

樹脂 A において、ジアリルイソフタレートを

特開昭58-103519 (7)

用いる代りにジアリルヘキサヒドロフタレート 2.0 部を用いる外全く同じようにして樹脂 B を得た。

同様に、方法により第 1 表に示した如く、樹脂 A 及び「比較 1」を得た。

これら得られた樹脂を次のようにして光硬化させた。

すなわち、水平に設置したガラス板上にキガフィルムを置き、その上に厚さ 0.5 ミクロンのポリエチレンアレフタレートフィルムを密着して置き、更にその上に第 1 表の樹脂組成物を 0.1 ~ 0.125 mm の厚さに並布した。次いで、この樹脂の上に 0.125 mm のポリエチレンアレフタレートフィルムを置き、キガフィルム面より 60 W 紫外線発光灯 1 本を組合せた光板を用いて、6 分間露光した。未露光部を希アルカリ水溶液で洗浄除去した後乾燥した。得られた硬化物は充分硬くて強靭であつた。

第 1 表の樹脂の硬化物及び樹脂組成の密度を測定し、体積収縮率を算出し第 1 表に示した。

不発明例の樹脂 A, B 及び C は比較 1 に比べ、大幅に体積収縮率が低下している。

第 1 表

樹脂		A	B	C	比較 1
不 飽 和 水 リ エ ス チ ル (モ ル 比 比 率)	TA	8.5	5.5	5.5	5.5
	TMA	2.0	2.0	2.0	2.0
	Mo-HHPA	2.5	2.5	2.5	—
	PAO	—	—	—	2.5
	DEG	3.0	3.0	4.0	9.0
ジ ア リ ル (モ ル 比 比 率)	HPO	4.0	4.0	—	—
	PD	—	—	2.0	—
	HPO-20	—	—	3.0	—
	HPO-40	2.0	2.0	—	—
	収率	127	127	125	120
樹 脂 (重 量 部)	不飽和ポリエスチル	6.5	6.5	6.5	6.5
	DAIP	2.0	—	2.0	2.0
	DAHP	—	2.0	—	—
	メタアクリルアミド	6	6	6	6
	粘度 (H12S/30°C)	19.0	19.7	20.5	21.0
体積収縮率 (%)		5.5	5.6	5.9	8.4

但し、本明細書中 TA : フマール酸、 TMA : 無水トリメリット酸、 Mo-HHPA : 4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、 PAO : 無水フタル酸、 DEG : ジエチレングリコール、 HPO : ネオペンチルグリコール、 PD : 4,4'-ベンゾジオール、 HPO-20 : 水素化ビスフェノール-A のプロピレンオキシド 2 モル付加物、 HPO-40 : 水素化ビスフェノール-A のプロピレンオキシド 4 モル付加物、 DAIP : ジアリルイソフタレート、 DAHP : ジアリルヘキサヒドロフタレート。

第 1 表のいずれの樹脂にも、ベンゾインエチルエーテル 1.0 重量部、2-メルカブトベンズイミダゾール 0.045 重量部、ヨーニトロソジフェニルアミン 0.016 重量部を含む。

実施例2

第2表に示した如く、マーク酸、無水トリメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ジエチレングリコール及び水素化ビスフェノール-Aのエチレンオキシド付加体(2モル)の仕込みモル比が60:20:20:60:30である不飽和ポリエスチル(軟化140)とマーク酸、無水トリメリット酸及びジエチレングリコールの仕込みモル比が60:20:90である不飽和ポリエスチル(軟化150)とを、実施例1と同様に单法に從つて合成した。2種の不飽和ポリエスチルから各々第2表の組成の樹脂D、E、比較2、比較3を調製した。

得られた4種の樹脂を、実施例1と同様に紫外線照射により硬化物を得た。いずれも充分な硬さ及び強さを有していた。

硬化物及び樹脂液の密度から体積収縮率を算出し、第2表に示した。

第2表

		樹脂	D	E	比較2	比較3
不飽和ポリエスチル	モル比	PA	60	60		
		TMA	20	20		
		HEPA	20	—		
	グリコール	DEG	60	90		
		HEO-20	30	—		
		総モル比	140	150		
樹脂量	不飽和ポリエスチル	65	64	54	42	
	DAP	30	20	20	—	
	メタクリルアミド	5	6	6	6	
	MEKアクリル酸	—	20	20	50	
		粘度(ボイズ/80°C)	80	31	28	18
		体積収縮率(%)	62	67	23	10.6
		反り(h)(mm)	4	7	17	15
		レリーフのオチヨコム(%)	7	12	32	43

〔但し、本実験書中 HEPA: ヘキサヒドロ無水フタル酸、 HEO-20: 水素化ビスフェノール-A〕

—Aのエチレンオキシド2モル付加物、DAP:ジアリルフタレート、BISエスチル-60:アトラエチレングリコールジメタクリレート、第2表のいずれの樹脂にも、ベンゾインエチルエーテル2重量部、2-メルカプトベンズイミダゾール0.015重量部、ヨーニトロンジフェニルアミン0.015重量部を含む。

また、反り(h)は第1図のように測定し、レリーフのオチヨコム(%)は第3図のように測定した。但し、図中1は硬化樹脂を示し、2は鋼板を示す。

反り(h)の試験片の作成及び測定は次のように行つた。

すなわち、実施例1の露光処理において、樹脂の上に置ねる0.125mmのフィルムの代りにハレーシヨン防止層及び接着層を有する0.3mmの鋼板を用いる外何様な処理を行つて、10cm四方の全面硬化版を作つた。硬化物側を上にすると、凹状の反りが生じてゐるので、その深さ

h(mm)を測定し、この場合の「反り」とした。結果は第2表に示した。反りは少い程良い。

また、レリーフのオチヨコム(%)は次のようにして求めた。

すなわち、実施例1の露光処理において、3mmの鋼板を有するネガフィルムを用い、上の反りの試験片と同様に0.3mmの鋼板を用いて露光処理を行つた。

得られた硬化物は、直径5mm、高さ0.7mmの立体像(レリーフ)であり、その上面は周辺(缺)に比し中央部が凹型に低くなつておき、その高低差(△)をこの場合の「レリーフのオチヨコ」とした。結果は第2表に示した。このオチヨコは少い程良い、硬化物を印刷版として用いる場合にカスレ等が少く鮮明な印刷物が得られる。

第2表の結果から、本実験例の樹脂D及びEは、比較2及び比較3の樹脂に比し、体積収縮率、反り、オチヨコのいずれも優れた結果である。

実施例3

常法に従つて、第3表の仕込みモル比の不飽和ポリエスチル4種を合成し、各々の不飽和ポリエスチル70部、メタアクリルアミド4部、ジアリルフェタレート30部、ベンゾインメチルエーテル0.7部、2-メルカプトベンズイミダゾール0.04部及びローメトキシフェノール0.01部とからなる樹脂F、G、H及び比較4を得た。

これらの樹脂を露光するに際し、60W紫外線露光灯を用いる代りに2KW高圧水銀灯を用いる外は実施例1と同様に露光し各々の硬化物を得た。これらの硬化物はいずれも充分な硬度と強度を有していた。

得られた硬化物と樹脂液の密度から体積収縮率を算出し、第3表に示した。本発明例の樹脂F、G、Hのいずれも比較例の樹脂(比較4)より低い体積収縮率である。

プロパンジオール、HPO-40:水素化ビスフェノール-Aのエチレンオキシド4モル付加物、EG:エチレングリコール、第3表のいずれの樹脂にも、ベンゾインメチルエーテル0.7部、2-メルカプトベンズイミダゾール0.04部及びローメトキシフェノール0.01部を含む。

実施例4

第4表の組成(仕込みモル比)の酸及びグリコールを反応成分とし、N₂雰囲気下100~130℃で約1時間、150~220℃で約1時間反応させて、第4表に示した酸価の不飽和ポリエスチルを合成した。次いで、この不飽和ポリエスチルをステレンモノマーに溶解し、各々樹脂分が7.0及び4.5重量%の溶液に調製すると共に無効剤としてハイドロキノン0.025重量部を添加混合して、第4表に示した6種類の不飽和ポリエスチル樹脂を得た。

これらの樹脂をガラス製仕切板の中でもり

第3表

樹脂			F	G	H	比較4
不 飽 和 ポ リ エ チ ル モ ル 比	TA	50	50	50	50	50
	TMA	1.5	1.5	1.5	1.5	—
	Me-Na	3.5	3.5	3.5	—	—
	PAn	—	—	—	3.5	—
	MPPD	9.0	—	—	—	—
	グリコール	—	9.0	—	—	—
エ ス テ チ ル	TMPD	—	—	9.0	—	—
	HEO-40	—	—	—	—	—
酸 価			130	132	129	131
樹脂粘度(サイズ/50℃)			8.0	7.7	8.5	7.5
硬化物硬度(ショット)			7.6	7.7	7.4	8.0
体積収縮率(%)			6.9	6.7	4.7	8.1

但し、本明細書中 Me-Na:無水メチルハイドロキシ酸(日立化成)、MPPD:2-メチル-2-エチルブロビル-1,3-ブロバンジオール、TMPD:LL3-トリメチル-1,2-

75℃で3時間、160℃で2時間加熱することにより、充分な強度を有する硬化試験片を得た。この硬化物と各々の樹脂液の密度から体積収縮率を算出し第4表に示した。本発明例の樹脂J~Mは比較4及び比較5に比べて極めて低い体積収縮率であつた。

第4表

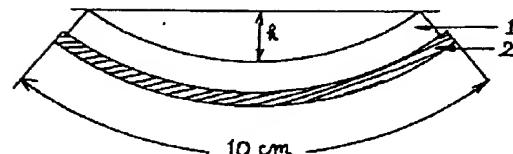
樹脂			J	K	L	M	比較4	比較5
不 飽 和 ポ リ エ チ ル モ ル 比	TA	50	50	50	50	50	50	50
	Me-HHPA	50	—	—	—	—	—	—
	Me-Na	—	—	5.0	—	—	—	—
	PAn	—	—	—	—	5.0	—	—
	DEG	2.3	—	—	—	—	3.3	—
	PG	—	—	2.3	—	—	3.0	—
エ ス テ チ ル	PD	2.0	—	2.0	—	—	4.0	—
	NPG	2.0	—	2.0	—	—	—	—
	HPO-40	4.0	—	—	—	—	—	—
	HEO-80	—	—	4.0	—	—	—	—
	酸 価	4.1	—	2.7	—	—	3.3	—
	不飽和ポリエスチル(%)	7.0	4.5	7.0	4.5	7.0	4.5	—
樹脂ステレン(%)			3.0	6.5	3.0	5.5	3.0	6.5
体積収縮率(%)			6.5	7.3	6.1	6.8	6.8	11.2

但し、本明細書中 PG : プロピレングリコール、 HEO-80 : 水素化ビスフェノール-A のエナレンオキシド付加物 (8モル)、 第4表のいずれの樹脂もハイドロキノン 0.025部及びベンゾイルバーオキシド 0.5部を含む。

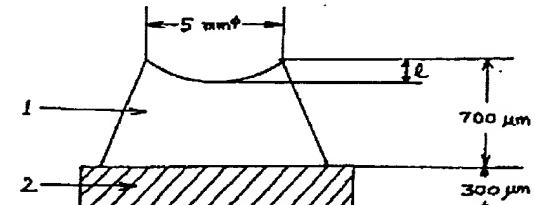
4. 図面の簡単な説明

図面は本発明の効果を測定する方法を示すものである。

特許出願人 市人株式会社
代理人 弁理士 前田純博



オ1図



オ2図

手 続 補 正 書 (方式)

昭和57年8月31日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

特願昭 56-200628号

2. 発明の名称

硬化性樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市東区南本町1丁目11番地

(300) 市人株式会社

代表者 前田純博



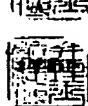
4. 代 理 人

東京都千代田区内幸町2丁目1番1号

(飯野ビル)

市人株式会社内

(7728) 代理人 前田純博



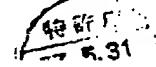
5. 補正命令の日付

昭和57年3月30日

6. 補正の対象

明細書の「図面の簡単な説明」の欄

7. 補正の内容



(1) 明細書第35頁第9行目の後に以下の文を追加する。

「第1図は反り t (ミリ) の測定法を示す図であり、第2図はレリーフのオチヨコ d (ミリ) の測定法を示す図である。」

図中、1は硬化樹脂を、2は鋼板を示す。またtはそりの深さ、dはオチヨコの幅度を示す。」

以 上